

Recenzja pracy doktorskiej

mgr Henryka Bernarda

p.t. „Wpływ metody wytwarzania ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ na jej strukturę i właściwości elektryczne”

Uwagi ogólne

Rozprawa dotyczy technologii wytwarzania ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ oraz badania wpływu metody wytwarzania na jej strukturę i właściwości elektryczne. Tytaniań bizmutu - $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ jako materiał ceramiczny nie zawierający ołowiu może być zastosowany do budowy nowoczesnych, bezolowiowych, wysokotemperaturowych przetworników elektrycznych, a także do budowy nieulotnych pamięci ferroelektrycznych (non-volatile RAM) mających duże praktyczne znaczenie w urządzeniach współczesnej informatyki i elektroniki.

Praca poświęcona jest technologii wytwarzania ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ oraz analizie wpływu rodzaju zastosowanego procesu technologicznego na właściwości wytworzonego materiału ceramicznego.

Celem pracy było opracowanie technologii ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ pozwalającej na wytworzenie gęstej, homogenicznej ceramiki o jak najwyższych parametrach użytkowych pozwalających na praktyczne jej wykorzystanie oraz określenie wpływu procesu technologicznego (spiekanie swobodne, spiekanie pod ciśnieniem, spiekanie pod ciśnieniem w obecności pola elektrycznego) na właściwości wytworzonej ceramiki.

Zbadanie różnych sposobów wytwarzania ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ pozwala na modyfikację jej właściwości i znacznie poszerza spektrum możliwości aplikacyjnych.

Struktura pracy

Praca składa się z Wprowadzenia z sześciu rozdziałów (z których dwa pierwsze stanowią: Analiza stanu wiedzy w zakresie tematu pracy, Teza i cel pracy) oraz z Podsumowania i Wniosków. Objętość pracy 115 stron. Praca zawiera 129 pozycji literatury. Na początku pracy autor zamieścił Wykaz oznaczeń występujących w pracy. W treści pracy jest zawarty obszerny

materiał graficzny - 116 rysunków zawierających przede wszystkim wyniki pomiarów wykonanych przez autora rozprawy oraz 10 tabel z wynikami liczbowymi.

Drobną usterką redakcyjno-edytorską w pracy jest nadanie numerację jednostkom rozprawy takim jak: wstęp, analiza stanu wiedzy w zakresie tematu pracy, tezy i cel pracy. Zwykle wstęp i wnioski nie są traktowane jako rozdziały i nie są numerowane. Spowodowało to małą nieprzejrzystość w podziale zawartości na merytoryczne rozdziały pracy.

Ponadto w rozdziale 5 podane na początku podrozdziału 5.4 informacje i wzory dotyczące prawa Ohma czy pojemności płaskiego kondensatora są powszechnie znane i mogły bez uszczerbku dla pracy być opuszczone.

W pracy jest trochę niedociągnięć edytorskich. Należą do nich:

- w kilkunastu nagłówkach tabel (np. Tab. 6 - 9) i podpisach pod rysunkami (np. rys. 89 -116) brak obustronnego justowania;
- w treści pracy przy odniesieniach do rysunków autor użył zbędnego wyrazu „rysunek” przed wskazaniem konkretnego rysunku z numerem (np. Rysunek Rys.7);
- na rys. 35 autor nie opisał osi Y oznaczając tylko skrótem P i nie podał w tekście ani w podpisie rysunków opisów nazw metod NP, GP, OP, DP, CP, SP i AP;
- na str. 63 i kolejnych stronach przy podawaniu prędkości narastaniu temperatury autor używa jednostki temperatury deg zamiast $^{\circ}\text{C}$.

Zawartość rozprawy

Zawartość merytoryczna pracy stanowią cztery rozdziały (numerowane jako czwarty, piąty, szósty i siódmy).

W rozdziale czwartym doktorant przedstawił zastosowane przy realizacji prac opisanych w dysertacji metody badań w zakresie analiz termicznej, termogravimetrycznej, składu chemicznego i morfologii oraz metod badania struktury ceramiki oraz właściwości elektrycznych. Metoda termogravimetrii jest metodą analizy termicznej polegającą na ciągłej rejestracji masy substancji w procesie technologicznym w funkcji czasu lub temperatury. Doktorant do badań wykorzystał derywatograf MOM Q-1500D (system Paulik-Paulik-Erdey) pozwalający na jednoczesną rejestrację ubytków masy (TG) oraz efektów cieplnych (DTA) zachodzących podczas liniowego ogrzewania próbki. Pomiar uziarnienia był wykonany przy użyciu laserowego miernika wielkości cząstek firmy Fritsch GmbH typu ANALYSETTE 22 MicroTec plus.

Doktorant do badania morfologii stosował skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi S-4700 z systemem mikroanalizy NORAN. Strukturę krystaliczną i skład fazowy otrzymanego

materiału doktorant badał metodą dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert z monochromatorem grafitowym. Badania morfologii powierzchni lub przyłomu próbek stanowią istotną elementem w badaniach materiałów ceramicznych. W ramach badań elektrycznych doktorant przeprowadzał pomiary przewodnictwa elektrycznego oraz parametrów dielektrycznych i impedancyjnych otrzymanego materiału.

W rozdziale piątym omówił budowę stanowiska technologicznego w tym wielofunkcyjnego urządzenia HPE-1500, które umożliwia spiekanie swobodne, spiekanie pod ciśnieniem oraz spiekanie pod ciśnieniem w obecności pola elektrycznego. Główną część tego urządzenia stanowi wysokotemperaturowy piec z elementami grzewczymi KANTHAL SUPER 33. W skład tego urządzenia wchodzi także mechaniczna jednoosiowa prasa ze zmiennym obciążeniem oraz układ wytwarzający stałe pole elektryczne.

W rozdziale szóstym przedstawił wyniki analizy termicznej ziarnowej proszku $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ oraz technologię spiekania. Doktorant podał zależności temperaturowe dla krzywych TG, DTG i DTA dla stechiometrycznej mieszaniny proszków tlenków: $2\text{Bi}_2\text{O}_3+3\text{TiO}_2$. Zaprezentował otrzymane wyniki rozkładu ziaren wytworzonej ceramiki dla dwóch przeprowadzonych prób. Opisał etapy spiekania proszku przy spiekaniu swobodnym, pod ciśnieniem oraz pod ciśnieniem w obecności pola elektrycznego

W rozdziale siódmym zaprezentował wyniki badań właściwości wytworzonej ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Podał wyniki jakościowej analizy składu chemicznego metodą EDS wraz z obrazowaniem mikrostruktury przelomów wytworzonych spieków $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ przeprowadzonej przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi S-4700, wyposażonego w przystawkę EDS, przy napięciu przyspieszającym $U=20\text{kV}$. Analiza EDS potwierdziła jakościowy i ilościowy skład chemiczny wytworzonej ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Przedstawił wynik rentgenowskiej analizy fazowej proszku poprzez dyfraktogramy oraz obliczenia parametrów komórki elementarnej, średniego rozmiaru krystalitów oraz zniekształceń sieciowych.

W ramach pomiarów właściwości elektrycznych otrzymanej ceramiki podał zależności przewodnictwa właściwego od temperatury, zależności przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury na wybranych częstotliwościach pola pomiarowego oraz zależności temperaturowe rezystancji i reaktancji dla otrzymanych modyfikacji ceramiki.

Ocena rozprawy

Praca napisana jest w sposób przejrzysty i jasny. Cel jakim doktorant postawił: „Opracowanie technologii ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ pozwalającej na wytworzenie gęstej, homogenicznej ceramiki o

jak najwyższych parametrach użytkowych pozwalających na wykorzystanie jej do budowy przetwornika sygnału elektrycznego oraz określenie wpływu procesu technologicznego (spiekanie swobodne, spiekanie pod ciśnieniem, spiekanie pod ciśnieniem w obecności pola elektrycznego) na właściwości wytworzonej ceramiki” został przez doktoranta w pełni osiągnięty.

Przy realizowaniu pracy i osiągnięciu celu miało duże znaczenie opracowanie konstrukcji i zbudowanie przez Autora prototypu wielofunkcyjnego urządzenia HPE-1500, które znacznie zwiększyło możliwości technologiczne.

Zastosowanie przez doktoranta nowatorskiej technologii spiekania ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ w obecności pola elektrycznego umożliwia wytworzenie materiału o dużej zwartości, jednorodności i homogeniczności a tym samym o lepszych właściwościach użytkowych w porównaniu do ceramiki spiekanej metodą klasyczną. Potwierdziły to przeprowadzone przez doktoranta badania gęstości otrzymanej ceramiki jak i rentgenowska analiza strukturalna.

Analiza termiczna stechiometrycznej mieszaniny tlenków proszków substratów pozwoliła na określenie temperatury syntezy. Zmodyfikowana przez doktoranta technologia wytwarzania ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ pozwoliła na wytworzenie materiału: BiT-FS (spiekanie swobodne w temperaturze $T=1100^\circ\text{C}$ przez $t=2\text{h}$), BiT-HP (spiekanie pod ciśnieniem $p=20\text{MPa}$ w $T=1100^\circ\text{C}$ przez $t=2\text{h}$), BiT HPE (spiekanie pod ciśnieniem $p=20\text{MPa}$ i w obecności pola elektrycznego o napięciu $U=1100\text{V}$ w $T=1100^\circ\text{C}$ przez $t=2\text{h}$). Dokona analiza SEM i EDS potwierdziła założony jakościowy i ilościowy skład chemiczny wytworzonego materiału ceramicznego a przeprowadzony mapping równomierne rozmieszczenie pierwiastków w ceramice $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ spiekanej pod ciśnieniem $p=20\text{MPa}$ i w polu elektrycznym o napięciu $U=1000\text{V}$ w $T=1100^\circ\text{C}$ przez $t=2\text{h}$.

Praca zawiera dużo ilościowo danych pomiarowych zaprezentowanych na ponad 80 rysunkach. W większości na każdym rysunku jest co najmniej dwa wykresy i kilkoma przebiegami mierzonych wielkości dla różnych parametrów. Przy takiej ilości danych trudne byłoby gruntowne opracowanie danych i powiązanie ich z procesami fizycznymi zachodzącymi w procesie wytwarzania ceramiki, w szczególności wpływu silnego pola elektrycznego na procesy w materiale ziarnistym. Mam nadzieję, że taki obszerny materiał badawczy zostanie wykorzystany przez doktoranta w dalszej jego działalności badawczej.

Podsumowanie i konkluzja

Opisy i wnioski zawarte w pracy są klarowne i zrozumiałe. Postawiona na początku pracy przez doktoranta teza „Zastosowanie pola elektrycznego podczas procesu spiekania pozwala na

wytworzenie ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ odznaczającej się jednorodnością, doskonałością struktury krystalicznej i parametrami użytkowymi pozwalającymi na jej zastosowanie do budowy przetworników elektrycznych” została potwierdzona wynikami badań otrzymanej ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

W zakończeniu pragnąłbym wyrazić przekonanie, że recenzowana rozprawa wskazuje na dużą dojrzałość doktoranta w prowadzeniu prac badawczych i potwierdza umiejętności korzystania przez doktoranta z zaawansowanych narzędzi badawczych do analizy otrzymanych rezultatów prac technologicznych.

Reasumując, należy stwierdzić, iż pomimo drobnych mankamentów merytorycznych oraz usterek redakcyjnych, oczywiste walory poznawcze i aplikacyjne omawianej rozprawy oraz zrealizowany w istocie cel, pozwalają na nadanie mgr Henrykowi Bernardowi stopnia naukowego doktora nauk technicznych zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm. Dz. U. z 2005 r., nr 164, poz. 1365) i na dopuszczenie dysertacji do publicznej obrony.

M. Alekiewicz